

(11)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-348462

(43)Date of publication of application : 18.12.2001

(51)Int.Cl.

C08L 15/02

C08J 3/24

C08K 5/14

C08L 83/08

(21)Application number : 2000-173761

(71)Applicant : NICHIAS CORP

(22)Date of filing : 09.06.2000

(72)Inventor : MORIMOTO KAZUKI

YAMADA HITOSHI

MISUMI TAKASHI

NISHIMOTO KAZUO

KUZAWA NAOYA

NAKANO MITSUYUKI

(54) PLASMA RESISTANT RUBBER COMPOSITION AND RUBBER MATERIAL FOR PLASMA PROCESSING APPARATUS**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a sealing material and other various rubber materials for a plasma processing apparatus not only excellent in mechanical characteristics but also exhibiting excellent plasma resistance and generating no contaminants such as a particle or the like, and a rubber composition suitable as a starting material of the rubber materials.

SOLUTION: The plasma resistant rubber composition comprises a mixture of a fluororubber with a fluorosilicone rubber as a rubber component, and a peroxide crosslinking agent. The rubber material for a plasma processing apparatus is obtained by molding the plasma resistant rubber composition into a specified shape and crosslinking it.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

This Page Blank (uspto)

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2001-348462

(P 2001-348462A)

(43) 公開日 平成13年12月18日 (2001. 12. 18)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 08 L 15/02		C 08 L 15/02	4F070
C 08 J 3/24	C E U	C 08 J 3/24	C E U Z 4J002
C 08 K 5/14		C 08 K 5/14	
C 08 L 83/08		C 08 L 83/08	

審査請求 未請求 請求項の数 2

O L

(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-173761 (P2000-173761)

(22) 出願日 平成12年6月9日 (2000. 6. 9)

(71) 出願人 000110804

ニチアス株式会社

東京都港区芝大門1丁目1番26号

(72) 発明者 森本 和樹

静岡県浜松市新都田2-22-3 ニチアス都
田寮内

(72) 発明者 山田 均

静岡県浜松市新都田2-22-3 ニチアス都
田寮内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐プラズマ性ゴム組成物及びプラズマ処理装置用ゴム材料

(57) 【要約】

【課題】 機械的特性に優れることに加えて、優れた耐プラズマ性を有し、パーティクルなどの汚染物質を発することのない、シール材をはじめとするプラズマ装置用の各種ゴム材料、並びに前記ゴム材料の原料として好適なゴム組成物を提供する。

【解決手段】 フッ素ゴムとフロロシリコーンゴムとの混合物をゴム成分とし、かつ過酸化物架橋剤を含有することを特徴とする耐プラズマ性ゴム組成物、並びに前記耐プラズマ性ゴム組成物を所定形状に成型し、架橋してなることを特徴とするプラズマ処理装置用ゴム材料。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フッ素ゴムとフロロシリコンゴムとの混合物をゴム成分とし、かつ過酸化物架橋剤を含有することを特徴とする耐プラズマ性ゴム組成物。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の耐プラズマ性ゴム組成物を所定形状に成型し、架橋してなることを特徴とするプラズマ処理装置用ゴム材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、プラズマガスを利用する装置に使用される部材を形成するのに適したゴム組成物、並びに前記ゴム組成物からなるプラズマ処理装置用ゴム材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 ゴム O-リングのように、合成ゴムを主材料とし、これに架橋剤、架橋助剤、充填剤等のゴム薬品を配合し、金型によって加圧加熱成型したゴム系シール材は、柔らかく、接合面（フランジ表面等）との馴染みが良く、シール性が優れるために、各種産業の装置、機器に幅広く使用されている。

【0003】 このうち、半導体産業においては、エッチング等の工程における薬液ラインのシール材などに、耐熱性、耐薬品性に優れ、パーティクルと呼ばれる微粒子やガスの発生が少ないなどの理由から、フッ素ゴム系シール材が使われている。このフッ素ゴムは、不飽和結合を含まない炭素鎖をフッ素原子が覆っているため、化学的に極めて安定であり、加工性は良好とはいえないが、ゴム中で最も耐熱性、耐油性、耐候性、耐オゾン性に優れている。具体的には、主鎖の一部に炭素-水素結合が存在する FKM と分類されるタイプや、完全にフッ素化された FFKM と分類されるタイプなどが、半導体のエッチング工程等で多く使用されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 最近このエッチング工程は、半導体デバイスの集積度を上げるために、薬液中で溶解するウェットエッチングから、微細加工の精度が良く、加工形状を制御しやすい、気相中でのドライエッチング方式に変更され、この方法が主流になりつつある。このドライエッチング工程においてはプラズマによるエッチング作用を利用するため、シール材としても、化学的に安定なフッ素ゴム、特にパーフロエラストマーと呼ばれる FFKM が用いられることが多い。

【0005】 しかし、上記のシール材では、プラズマガスの種類や使用条件によっては、プラズマのエッチング作用によって表面が削られてシール性が低下したり、補強剤として配合された無機充填材が露出してパーティクルの原因となったり、また、動的シール材として用いているような部分では、ゴムにねじれやひねりなどの応力が加わるため、クラックが入り破断することがあり、シール材の交換が頻繁に行われている。そのため、交換の

都度装置を停止しなければならず、稼働率が低下するという半導体製造上重大な問題となっている。

【0006】 また、プラズマガスのうち O₂ を用いる装置においては、シリコンゴム等の材料を用いたシール材が使用できるが、最近の半導体製造装置は 1 台で異なった製品を作ることが多くなり、数種類のガスを流すことがある。しかし、例えば CF₄ 等のフッ素系ガスを流した場合、シリコンゴム系シール材はこのフッ素系ガスのプラズマに対する耐性（耐プラズマ性）が不十分であることから、シール材の劣化が早く、早期の交換が必要になる。

【0007】 一方で、本発明者らは、先にフッ素ゴムにポリアミン系架橋剤を配合したゴム組成物を架橋することにより、多種のプラズマガスに対する耐プラズマ性が良好なシール材が得られることを見い出しており（特願平 11-298538 号）、さらにシール性等の一般特性を改良するためポリアミン架橋剤とポリオール架橋剤とを併用することによって、耐プラズマ性及び圧縮永久歪みを改良できることを見い出している（特願平 11-353347 号）。

【0008】 これらポリアミン及びポリオール架橋系では、架橋反応の際に生成するフッ化水素を捕捉するために酸化マグネシウムや水酸化カルシウム等の受酸剤を配合することが必須である。本発明者らが検討を行った結果、ポリアミン及びポリオール架橋剤によってフッ素ゴムを架橋したシール材に O₂ や CF₄ プラズマガスをかなりの長時間連続的に照射すると、受酸剤の配合量が多いシール材では、その表面に受酸剤を主成分とする粉末が発生することが判明した。

【0009】 本発明はこのような状況に鑑みてなされたものであり、引張強さや伸び、圧縮永久歪などの機械的特性に優れることに加えて、優れた耐プラズマ性を有し、パーティクルなどの汚染物質を発生することのない、シール材をはじめとするプラズマ装置用の各種ゴム材料、並びに前記ゴム材料の原料として好適なゴム組成物を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】 そこで、本発明者らは上記問題を解決すべく鋭意研究したところ、フッ素ゴムとフロロシリコンゴムとを混合し、過酸化物架橋剤の存在下で架橋させることにより、O₂ や CF₄ などのプラズマガスに対する高い耐プラズマ性を有し、シール性、引張特性などの一般物性にも優れた成形体を得られることを見い出し、本発明を完成するに至った。

【0011】 すなわち、上記目的を達成するために、本発明は、フッ素ゴムとフロロシリコンゴムとの混合物をゴム成分とし、かつ過酸化物架橋剤を含有することを特徴とする耐プラズマ性ゴム組成物を提供する。

【0012】 また、本発明は、上記の耐プラズマ性ゴム組成物を所定形状に成型し、架橋してなることを特徴と

するプラズマ処理装置用ゴム材料を提供する。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の耐プラズマ性ゴム組成物（以下、単にゴム組成物と呼ぶ）は、下記に示す過酸化物架橋が可能なフッ素ゴムとフロロシリコンゴムとの混合物をゴム成分とし、これに過酸化物架橋剤、共架橋剤、必要により、充填剤等を配合して構成される。

【0014】過酸化物架橋が可能なフッ素ゴムとしては、公知のものを広く用いることができる。例えば、ビニリデンフロライド／ヘキサフロロプロピレン系共重合体（例えばダイキン工業製ダイエルG-801、ダイニオン製フローレルFC-2260）、ビニリデンフロライド／ヘキサフロロプロピレン／テトラフロロエチレン系共重合体（例えばデュポン製バイトンGF、ダイキン工業製ダイエルG-901、ダイニオン製フローレルFLS-2650、アウジモン製テクノフロンP959）、テトラフロロエチレン／プロピレン系共重合体（例えば旭硝子製アフラス）、エチレン／テトラフロロエチレン／パーフロロアルキルビニルエーテル系共重合体（例えばデュポン製バイトンETP）等が挙げられる。中でも、テトラフロロエチレン／プロピレン系共重合体、ビニリデンフロライド／ヘキサフロロプロピレン／テトラフロロエチレン系共重合体、エチレン／テトラフロロエチレン／パーフロロアルキルビニルエーテル系共重合体が特に好ましい。また、複数のフッ素ゴムを併用することもできる。

【0015】フロロシリコンゴムとしては、例えば、ポリ（3，3，3-トリフロロプロピルメチルシロキサン）（例えば信越シリコン製FEシリーズ）などが挙げられる。

【0016】過酸化物架橋剤としては、公知のものをを用いることができ、例えば、ジクミルパーオキシド（例えば日本油脂製パークミルD）、ジー-tert-ブチルパーオキシジイソプロピルベンゼン（例えば日本油脂製パーブチルP）、2，5-ジメチル-2，5-ジ（tert-ブチルパーオキシ）ヘキサン（例えば日本油脂製パーヘキサ25B）などが挙げられる。中でも2，5-ジメチル-2，5-ジ（tert-ブチルパーオキシ）ヘキサンが特に好ましい。

【0017】共架橋剤としては、例えば、トリアリルイソシアヌレート（例えば日本化成製TAIC）、トリアリルシアヌレート（例えば武蔵野化学研究所製TAC）、トリアリルトリメリレート（例えば和光純薬製TRIAM-705）、N，N'-m-フェニレンジマレイミド（例えば大内新興化学製バルノックPM-P）、トリメチロールプロパントリメタクリレート（例えば精工化学製ハイクロスM）などが挙げられ、その他アクリレート系、メタクリレート系モノマー等も用いることができる。中でも、トリアリルイソシアヌレートが特に好ましい。

【0018】また、必要により充填剤を配合することもできる。具体的にはカーボンブラック、シリカ、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム等の無機系充填剤が挙げられる。また、有機系充填剤としてポリテトラフロロエチレン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、メラミン樹脂、シリコン樹脂等が挙げられるが、これらに限定されない。また、複数の充填剤を併用することも可能である。

【0019】更に、所望により繊維なども配合することができる。例として、石綿、ガラス繊維、アルミナ繊維、ロックウール等の無機繊維、綿、羊毛、絹、麻、ナイロン繊維、アラミド繊維、ビニロン繊維、ポリエステル繊維、レーヨン繊維、アセテート繊維、フェノールホルムアルデヒド繊維、ポリフェニレンサルファイド繊維、アクリル繊維、ポリ塩化ビニル繊維、ポリ塩化ビニリデン繊維、ポリウレタン繊維、テトラフルオロエチレン繊維等の有機繊維が挙げられるが、これらに限定されない。また、複数の繊維を併用することも可能である。

【0020】上記において、フッ素ゴムとフロロシリコンゴムとの混合割合は、任意の重量比で混合することができるが、特に好ましくは8：2～5：5である。フッ素ゴムの混合割合を高めると、シート材などの成形体としたときの引張強さや圧縮永久歪などの機械的特性が良好となる。一方、フロロシリコンゴムの混合割合を高めると、耐プラズマ性が良好となり、所望の特性に合わせて任意に混合割合を設定する。

【0021】また、フッ素ゴムとフロロシリコンゴムとの混合物100重量部に対して、過酸化物架橋剤は0.5～5重量部、好ましくは1～3重量部、共架橋剤は1～10重量部、好ましくは3～8重量部の量で用いられる。過酸化物架橋剤及び共架橋剤の配合量が前記の値を下回ると架橋不足となり、十分な耐プラズマ性及び機械的特性を有する成形体が得られない。一方、配合量が前記の値を上回ると、成形体が硬くなり過ぎて伸びが小さくなったり、ブルームやブリード（表面に配合成分が滲み出る）を起こすなどの不具合を生じる。

【0022】本発明のゴム組成物は、種々の慣用の方法で製造することができ、二軸ロール、ニーダー、パンパリーミキサー等の混練機でフッ素ゴムとフロロシリコンゴムを混練した後、過酸化物架橋剤、共架橋剤、更には充填剤をそれぞれ所定量添加し、更に混練りを続けられればよい。

【0023】また、上記のゴム組成物を架橋することにより本発明のゴム材料が得られる。架橋方法は、通常の加硫成形の方法に従うことができる。一般的には、ゴム組成物を所望形状の金型に充填し、加熱プレスによって一次架橋を施す。所望により、熱気流中にて二次架橋を施してもよい。成形物の形状は、例えば、シート状、棒

状、リング状、各種の複雑なブロック形状等、その用途に応じて任意の形状が挙げられ、特に限定されない。

【0024】上記のゴム材料は、プラズマガスを利用する装置用として好適である。例えば、プラズマ洗浄装置、プラズマエッチング装置、プラズマアッシング装置、プラズマCVD装置、イオン注入装置、スパッタリング装置及びこれら装置の付属機器であるウエハ搬送機器等に使用できる。また、半導体製造装置以外では、材料の表面改質等を行うプラズマ表面処理装置、プラズマ重合装置等に使用できる。具体的に説明すると、これらのプラズマ処理装置においては、反応管内に半導体ウエハ等が配置されて各種の処理が行われる。処理中は、排気しながら所定の圧力に減圧もしくは常圧にした反応管内に所定のプラズマ発生用の反応ガスを導入し、処理終了後は、反応管内に窒素等の不活性ガスを導入して前記反応ガスを排気する。従って、反応管と反応ガスの供給部及び排気部との接続部は、リークが生じないように十分なシールを行うことが必要とされる。また、反応管内に半導体ウエハ等を挿入するためのゲートバルブ等も十分なシールを行う必要がある。このような部位のシール材料に、本発明のゴム材料が有効である。ゴム材料の形状はシールする部位に応じて、Oリングやその他形状に成形される。

【0025】また、上記に挙げたプラズマ処理装置で 사용되는プラズマガスの種類は、 O_2 、 CF_4 、 $O_2 + CF_4$ 、 H_2 、 CHF_3 、 CH_3F 、 CH_2F_2 、 Cl_2 、 C_2F_6 、 BCl_3 、 NF_3 等が一般的であるが、本発明のゴム材料は、これらプラズマガスの種類に関わらず、優れた耐プラズマ性を有する。従って、本発明で言う耐プラズマ性とは、特定のプラズマガスに対するものではない。

【0026】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

【0027】・サンプルの調製は、特記しない限り、以下の方法で行った：表1に記載の配合に従い、ゴムをロールで混練りし、次いで共架橋剤、過酸化物架橋剤の順に添加して更に混練りした後、熱プレスで所定の温度にて所定時間架橋させ、さらにギアオープンで所定温度にて所定時間二次架橋を施してサンプルを調製した。

【0028】使用したフッ素ゴムは以下の通りである。
フッ素ゴム①：アウジモント製「テクノフロンP959」（ビニリデンフロライド／ヘキサフロプロピレン／テトラフロロエチレン系共重合体）
フッ素ゴム②：旭硝子製「アフラス200」（テトラフロロエチレン／プロピレン系共重合体）
フッ素ゴム③：デュポン製「バイトンETP900」（エチレン／テトラフロロエチレン／パーフロロメチルビニルエーテル系共重合体）
フッ素ゴム④：ダイキン工業製「ダイエルG901」

（ビニリデンフロライド／ヘキサフロプロピレン／テトラフロロエチレン系共重合体）

【0029】使用したフロロシリコーンゴムは以下の通りである

フロロシリコーンゴム：信越シリコーン製「FE261-U」（ポリ（3，3，3-トリフロロプロピルメチルシロキサン）

【0030】使用した過酸化物架橋剤、共架橋剤は以下の通りである。

10 過酸化物架橋剤：日本油脂製「パーヘキサ25B」

（2，5-ジメチル-2，5-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）ヘキサン）

共架橋剤：日本化成製「TAIC」（トリアリルイソシアヌレート）

【0031】プラズマ照射試験は以下の条件で行った。

プラズマ照射装置：（株）サムコインターナショナル研究所製コンパクトエッチャー「FA-1」

高周波出力：150W

ガス種： O_2 、 CF_4

20 ガス流量：20ml/min.

照射時間：2時間

【0032】・プラズマ照射後の重量減少量及び粉末量は以下の方法で算出した。所定形状の試験片について、プラズマ照射前の重量（照射前重量）及びプラズマ照射後の重量（照射後重量）を測定し、次式を用いて単位面積（ $1cm^2$ ）当たりの重量減少量を算出した。

重量減少量（ mg/cm^2 ）＝（照射前重量（mg）－照射後重量（mg））／試料表面積（ cm^2 ）

試験片形状：長さ（L）×幅（W）×厚さ（D）＝3.2cm×1cm×0.2cm

【0033】

【表1】

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
フッ素ゴム①	80				70	50	40	100			
フッ素ゴム②		80					40		100		
フッ素ゴム③			80							100	
フッ素ゴム④				80							100
フロロシリコンゴム	20	20	20	20	30	50	20				
過酸化物体架橋剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
共架橋剤	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
O ₂ 重量減少量(mg/cm ²)	6.19	6.95	5.39	6.43	5.02	4.24	6.15	28.72	20.12	21.27	28.24
CF ₄ 重量減少量(mg/cm ²)	6.48	4.12	5.18	6.80	5.78	6.59	4.41	12.37	8.46	9.23	11.99
引張強さ(MPa)	18.3	14.1	11.6	14.0	16.7	10.7	12.8	22.1	19.4	15.4	21.3
伸び(%)	320	510	420	460	370	200	570	300	200	210	370

*【0034】表1にプラズマ照射による重量減少量及び引張物性を併記するが、フロロシリコンゴムを配合しない比較例1～4では、プラズマ照射による重量減少量がO₂の場合20mg/cm²以上と著しく大きく、CF₄の場合においても10mg/cm²前後である。これに対してフロロシリコンゴムを配合した実施例1～7では、プラズマ照射による重量減少量がO₂、CF₄の何れの場合においても、7mg/cm²以下に低減されており、プラズマガスに対する耐久性が著しく改善されている。また引張物性に関しても、フロロシリコンゴムを配合しない場合に比べて若干引張強さが低減するものの、O-リングなどのシール材として用いるのに十分な強度を有している。

【0035】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、フッ素ゴムとフロロシリコンゴムとの混合物を過酸化物体架橋剤により架橋する構成としたことにより、従来に比べて耐プラズマ性が格段に改善されるとともに、十分な機械的特性を有し、しかも受酸剤を含有するもののよう

30

*

フロントページの続き

(72)発明者 三角 隆司
静岡県浜松市上島5-5-7 ニチアス上島寮内

(72)発明者 西本 一夫
静岡県浜松市新都田2-22-3 ニチアス都田寮内

(72)発明者 九澤 直也
静岡県浜松市新都田2-22-3 ニチアス都田寮内

(72)発明者 中野 光行
静岡県浜松市豊岡町121-14

Fターム(参考) 4F070 AA04 AA23 AA60 AB11 AB12
AB16 AC44 AC45 AC56 AC63
AE08 GA05 GA08 GB09
4J002 AC11W BD15W BD16W CP08X
EH077 EK036 EU027 EU197
FA040 FD010 FD146 FD157
GM00 GQ00

This Page Blank (uspto)